

## Transition metal complexes with amino compound ligands - as activators for per-oxygen compounds in oxidising, washing, cleaning and disinfecting solutions

Patent Number : DE19605688

International patents classification : C07B-033/00 C11D-003/39 B01J-031/22 C07D-213/36 C07D-233/64 C07D-235/20 C07D-401/14 C07F-009/0303 C07F-019/00 C11D-001/83 C11D-003/393 D06L-003/02

\* Abstract :

DE19605688 A Complexes of the transition metals Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V and/or Cu with at least 1 ligand of formula (I) or (II), are used as activators for peroxogen compounds in oxidising-, washing-, cleaning- or disinfecting solutions.

R = a direct bond or an optionally amino group-substituted alkenyl group with 1-4 C;

A = a condensed or non-condensed system containing at least 1 N atom;

B = H, OH or A, and

X = an optionally OH- and/or 1-4 C alkyl-substituted phenylene ring or an optionally OH-substituted 1-4 C alkyl group.

USE - The complexes are used for e.g. for bleaching coloured soils during the washing of textiles.

ADVANTAGE - The complexes give good activation of inorganic peroxy compounds at temperatures < 80 deg. C, especially in the range 15-45 deg. C, e.g. for use in low energy laundry and dish washing agents. (Dwg.00)

\* Publication date :

Patent Family : DE19605688 AI 19970821 DW1997-39 C07B-033/00 1p \* AP: 1996DE-1005688 19960216 WO9730144 A2 19970821 DW1997-39 C11D-003/39 Ger 30p AP: 1997WO-EP00550 19970207 DSNW: US DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE WO9730144 A3 19971231 DW1998-17 C07B-033/00 AP: 1997WO-EP00550 19970207

EP-880579 A2 19981202 DW1999-01 C11D-003/39 Ger FD:  
Based on WO9730144 AP: 1997EP-0904389 19970207; 1997WO-EP00550 19970207 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL PT

Priority N° : 1996DE-1005688 19960216

Covered countries : 19

Publications count : 4

Cited patents : EP-392598 (Cat. X); EP-458397 (Cat. X); EP-458398 (Cat. X); EP-693550 (Cat. X); JP06293900 (Cat. X); WO9527773 (Cat. X); WO9534628 (Cat. X); No-SR.Pub; S.Jnl.Ref

\* Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA

Inventor(s) : BLUM H; DUDA M; KREBS B; MAYER B; NAZIKKOL C; PEGELOW U; REIM J; SPECKMANN H

\* Accession codes :

Accession N° : 1997-416938 [39]

See. Acc. N° CPI : C1997-133759

\* Derwent codes :

Manual code : CPI: D09-A01 D11-B01C

D11-C02 E05-L E05-M E05-N

Derwent Classes : D22 D25 E12

\* Update codes :

Basic update code : 1997-39

Equiv. update code : 1997-39; 1998-17;

1999-01

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

② Offenlegungsschrift  
② DE 196 05 688 A 1

**① Aktenzeichen:** 196 05 688-8  
**② Anmeldetag:** 16. 2. 96  
**③ Offenlegungstag:** 21. 8. 97

51 Int. Cl.®:  
**C07 B 33/00**  
C 07 F 19/00  
C 07 F 9/6503  
C 11 D 1/83  
C 11 D 3/395  
D 08 L 3/02  
B 01 J 31/22  
C 07 D 213/36  
C 07 D 401/14  
C 07 D 235/20  
C 07 D 222/84

DE 19605688 A1

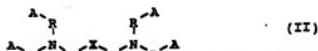
// COZE 15/09.13/09.11/09.7/28.1/08 (B01J 31/22,103:32,103:40,103:50,103:54,103:60,103:62,103:70,103:12)

**⑦ Anmelder:**

72) Erfinder:  
Blum, Helmut, 40595 Düsseldorf, DE; Mayer, Bernd, Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Pegelow, Ulrich, Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Speckmann, Horst-Dieter, Dr., 40784 Langenfeld, DE; Krebs, Bernd, Prof. Dr., 48148 Münster, DE; Duda, Mark, 48161 Münster, DE; Nazikol, Cetin, Dr., 47169 Duisburg, DE; Reim, Jörg, 48249 Düsseldorf, DE

#### ④ Übergangsmetallkomplexe als Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen

57 Komplexe der Übergangsmetalle Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium, Molybdän, Titan, Vanadium und/oder Kupfer, die einen oder mehrere der Liganden der allgemeinen Formel I oder II besitzen.



**1996/05/688 A1** in denen R eine direkte Bindung oder eine gegebenenfalls aminogruppen-substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen ist. A für ein kondensiertes oder unverzweigtes Fünfringsystem steht, welches mindestens ein Stickstoffatom enthält. S weist ebenfalls eine OH-Gruppe oder A ist, und X ein gegebenenfalls hydroxy-, und/oro- und/oro-Substituenten auf. C steht für alkylsubstituierten Phenylring oder eine gegebenenfalls hydroxysubstituierte Phenylring oder eine gegebenenfalls hydroxysubstituierte Benzofuran- oder Benzothiophen-Substituierungen. Ein -CH<sub>2</sub>-Gruppen ist ebenfalls ein Aktivator für Persulfat- oder Peroxidverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen verwendbar. Wasch- und ReinigungsmitTEL enthalten vorzugsweise 0,025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% des zentralen Aktivkomplexes.

3 DE 19605 688 A 1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Komplexe von Übergangsmetallen mit stickstoffhaltigen polydentalen Liganden als Aktivatoren beziehungsweise Katalysatoren für Persauerstoffverbindungen, insbesondere zum Bleichen von Farbschmutzungen beim Waschen von Textilien und Reinigen harter Oberflächen, beispielsweise von Geschirr, sowie Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die derartige Aktivatoren beziehungsweise Katalysatoren enthalten.

Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natrium-carbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit  $H_2O_2$  oder Perborat in alkalischen Bleichflüssigkeiten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 80°C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden, für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylierungen, beispielweise mehrfach acyierte Alkyleniamine, insbesondere Tetraacetylendiamine, acyierte Glykurole, insbesondere Tetraacetylglykول, N-acyierte Hydantoin, Hydrazide, Triazole, Hydrazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalisüreanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nanocetylxy-benzolsulfonat, Natrium-ionenoxyl-benzolsulfonat und acyierte Zuckerkarivate, wie Pentaacetylglukose, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wäßriger Peroxidflüssigkeiten so weit gesteigert werden, daß bereits bei Temperaturen um 60°C im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei 85°C erreicht werden.

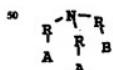
Im Bemühen um energieparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb 60°C, insbesondere unterhalb 45°C bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung.

Bei diesen niedrigen Temperaturen läßt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach. Es hat deshalb nicht an Bemühungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln, ohne daß bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre. Ein Ansatzpunkt dazu ergibt sich durch den Einsatz von Übergangsmetallsalzen und -komplexen, wie zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 392 592, EP 443 651, EP 458 397, EP 544 490 oder EP 549 271 vorgeschlagen, als sogenannte Bleichkatalysatoren. Bei diesen besteht vermutlich wegen der hohen Reaktivität der aus ihnen und der Persauerstoffverbindung entstehenden oxidierenden Intermediaten die Gefahr der Farbveränderung gefärbter Textilien und im Extremfall der oxidative Textilschädigung. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 630 964 sind bestimmte Mangankomplexe bekannt, welche keinen ausgeprägten Effekt hinsichtlich einer Bleichverstärkung von Persauerstoffverbindungen haben und gefärbte Textilfasern nicht entfärben, aber die Bleiche von in Waschlaugen befindlichen, von der Faser abgelöstem Schmutz oder Farbstoff bewirken können. Aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 sind Mangan-, Kupfer- und Kobalt-Komplexe bekannt, welche Liganden aus einer Vielzahl von Stoffgruppen tragen können und als Bleich- und Oxidationskatalysatoren verwendet werden sollen.

Die vorliegende Erfindung hat die Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung anorganischer Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 80°C, insbesondere im Temperaturbereich von ca. 15°C bis 45°C, zum Ziel.

Es wurde nun gefunden, daß Übergangsmetallkomplexe, die als Liganden bestimmte stickstoffhaltige Verbindungen mit Tripodstruktur aufweisen, eine deutliche bleichkatalysierende Wirkung haben.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Komplexen der Übergangsmetalle Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium, Molybdän, Titan, Vanadium und/oder Kupfer, die einen oder mehrere der Liganden der allgemeinen Formel I besitzen,



(I)

in denen R eine direkte Bindung oder eine gegebenenfalls aminogruppen-substituierte Alkyengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist; A für ein kondensiertes oder nichtkondensiertes Ringsystem steht, welches mindestens ein Stickstoffatom enthält, und B eine OH-Gruppe oder A ist, als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen. In den Alkylengruppen R können eine oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Einheiten, die nicht direkt an das zentrale N-Atom gebunden sind, gegebenenfalls durch NH-Einheiten ersetzt sein.

Verbindungen der allgemeinen Formel I können durch formale verknüpfende Modifikation ihrer B-Einheiten zu Liganden der allgemeinen Formel II umgewandelt werden,



in denen A und R die oben gegebene Bedeutung haben und X ein gegebenenfalls hydroxy- und/oder  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -alkyliertes Phenylengruppe oder eine gegebenenfalls hydroxysubstituierte  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -Alkyengruppe ist, und die in der Lage sein können, jeweils zwei Übergangsmetallatome zu binden. Ein weiterer Gegenstand der Erfahrung ist daher die Verwendung von gegebenenfalls zwei- oder mehrkernigen Komplexen der Übergangsmetalle Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium, Molybdän, Titan, Vanadium und/oder Kupfer, die einen oder mehrere der Liganden der allgemeinen Formel II aufweisen, als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen.

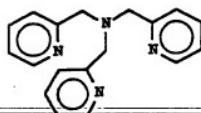
In dem Teil R-B der Verbindungen gemäß Formel I ist R vorzugsweise eine direkte Bindung, wenn B Wasserstoff ist, und vorzugsweise keine direkte Bindung, wenn B eine Hydroxygruppe ist. Es müssen nicht sämtliche Gruppen R in einem Ligandenmolekül identisch sein. Zu den bevorzugten stickstoffhaltigen Ringsystemen (A in den Formeln I und II) gehören die 2-Pyridylgruppe, die 2-Imidazolylgruppe, die 1-Methyl-2-Imidazolylgruppe und die 2-Benzimidazolylgruppe. Es müssen nicht sämtliche Reste A in einem Ligandenmolekül identisch sein. R in den Verbindungen der Formeln I oder II ist vorzugsweise eine Methylengruppe. X in den Verbindungen gemäß Formel II wird vorzugsweise unter der 1,3-Phenylengruppe, der 2-Hydroxy-1,3-Phenylengruppe, der 2-Hydroxy-5-Methyl-1,3-Phenylengruppe und der Hydroxymethylengruppe ausgewählt.

Die als Liganden für die erfundungsgemäß zu verwendenden Bleichkatalysatoren brauchbaren Substanzen gemäß den allgemeinen Formeln I oder II können nach im Prinzip bekannten Verfahren, wie zum Beispiel in dem Überblicksartikel von K. Wieghardt in Angew. Chem. 101 (1995), S. 1179-1198 und den dort zitierten Originalarbeiten beschrieben, hergestellt werden. Üblicherweise werden kommerziell verfügbare Rohstoffe über Kondensationsreaktionen, beispielsweise unter Abspaltung von Halogenwasserstoffen, zu den gewünschten Liganden umgesetzt. Diese können anschließend, üblicherweise in gängigen Lösungsmitteln, mit Salzen entsprechender Übergangsmetalle umgesetzt werden. Die erfundungsgemäß als Bleichkatalysatoren zu verwendenden Komplexe bilden sich in der Regel bereits bei Raumtemperatur und werden normalerweise aus gängigen Lösungsmitteln in kristalliner Form erhalten.

Die genannten Übergangsmetalle in den erfundungsgemäß zu verwendenden Bleichkatalysatoren liegen vorzugsweise in den Oxidationsstufen +2, +3 oder +4 vor. Bevorzugt werden Komplexe mit Übergangsmetall-Zentralatomen in den Oxidationsstufen +3 oder +4 verwendet. Systeme mit gemischten Oxidationszahlen sind möglich. Im Falle mehrkerniger Komplexe müssen nicht alle Metallatome im Komplex gleich sein. Zu den bevorzugt verwendeten Komplexen gehören diejenigen mit Eisen und/oder Mangan als Zentralatomen.

Außer den Liganden gemäß den allgemeinen Formeln I und II können die erfundungsgemäß zu verwendenden Übergangsmetallkomplexe noch weitere, in der Regel einfacher aufgebaute Liganden, insbesondere ein- oder mehrwertige Anionoliganden, tragen. In Frage kommen beispielsweise Nitrat, Acetat, Formiat, Citrat, Perchlorat und die Halogenide wie Chlorid, Bromid und Iodid sowie komplexe Anionen wie Hexafluorophosphat. Die einwertigen Anionoliganden sorgen für den Ladungsausgleich zwischen Übergangsmetall-Zentralatom und dem Ligandenzyklus. Auch die Anwesenheit von Oxo-Liganden, Peroxo-Liganden und Imino-Liganden ist möglich. Diese zusätzlichen Liganden können auch verbrückend wirken, so daß mehrkernige Komplexe mit mindestens einem Liganden gemäß den allgemeinen Formeln I oder II entstehen.

Zu den bevorzugten Bleichkatalysatoren gemäß der Erfindung gehören solche mit dem Tris-(2-pyridylmethyl)-amin-Liganden.



mit dem Bis-(1-methylimidazol-2-yl)-methyl)-(2-pyridylmethyl)-amin-Liganden.

5

10

20

25

30

35

40

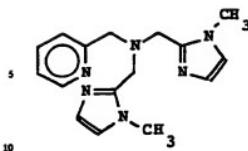
45

50

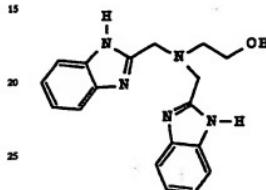
55

60

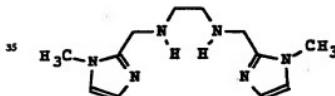
65



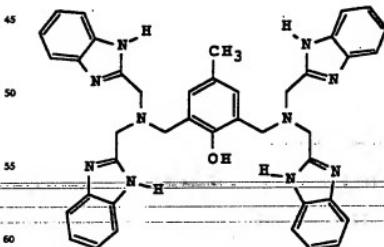
mit dem N-Bis-(2-benzimidazolylmethyl)-aminoethanol-Liganden,



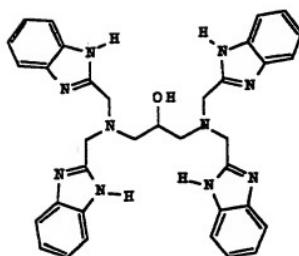
30 und mit dem N,N'-Bis-(1-methylimidazol-2-yl)-methylenediamin-Liganden,



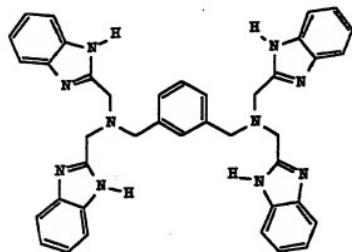
40 Zu den bevorzugten Liganden gemäß allgemeiner Formel II gehören 2,6-Bis-(bis-(2-benzimidazolylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol,



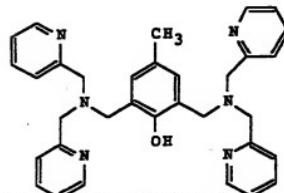
65 N,N,N',N'-Tetrakis-(2-benzimidazolylmethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan,



1,3-Bis-(bis-(2-benzimidazolylmethyl)aminomethyl)-benzol,



und 2,6-Bis-(bis-(2-pyridylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol,



Ein Übergangsmetall-Bleichkatalysator mit den Liganden gemäß Formel I oder Formel II wird vorzugsweise zum Bleichen von Farbanstrichungen beim Waschen von Textilien insbesondere in wässriger, tensidhaltiger Flotte, verwendet. Die Formulierung "Bleichen von Farbanstrichen" ist dabei in ihrer weitesten Bedeutung zu verstehen und umfaßt sowohl das Bleichen von sich auf dem Textil befindendem Schmutz, das Bleichen von in der Waschflotte befindlichem, vom Textil abgelöstem Schmutz als auch das oxidative Zersetzen von sich in der Waschflotte befindenden Textilfarben, die sich unter den Waschbedingungen von Textilien ablösen, bevor sie auf andersfarbige Textilien auftreten können.

Eine weitere bevorzugte Anwendungsform gemäß der Erfindung ist die Verwendung der Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren mit den Liganden gemäß Formel I oder Formel II in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, zum Bleichen von gefärbten Anstrichungen. Auch dabei wird unter dem Begriff der Bleiche sowohl das Bleichen von sich auf der harten Oberfläche befindendem Schmutz als auch das

Rückchen von in der Geschirrsofíotte befindlichem, von der harten Oberfläche abgelöstem Schmutz verstanden.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die einen obengenannten Übergangsmetall-Bleikatalysator mit einem Liganden gemäß Formel I oder Formel II enthalten und ein Verfahren zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen unter Einsatz eines derartigen Bleikatalysators.

- Bei dem erfundungsgemäßen Verfahren und im Rahmen einer erfundungsgemäß verwendbarer Steigerung kann der Bleichkatalysator im Sinne eines Aktivators überall dort eingesetzt werden, wo es auf eine besondere Steigerung der Oxidationswirkung der Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen ankommt, beispielsweise bei der Bleiche von Textilien oder Haaren, bei der Oxidation organischer oder anorganischer Zwischenprodukte und bei der Desinfektion.

Die erfundungsgemäß verwendbare Verwendung besteht im wesentlichen darin, Bedingungen zu schaffen, unter denen die Persauerstoffverbindung und der Bleichkatalysator miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidiend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn beide Reaktionspartner in wässriger Lösung aufeinandertreffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und des Bleichkatalysators zu einer gegebenenfalls wasch- oder reinigungsmitteleitbaren Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfundungsgemäß Verfahren jedoch unter Verwendung eines erfundungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittels, das den Bleichkatalysator und gegebenenfalls ein periodisches Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat, in Substanz oder als vorzugsweise wässrige Lösung oder Suspension, zur Lösung zugegeben werden, wenn ein persauerstofffreies Mittel verwendet wird.

Je nach Verwendungszweck können die Bedingungen weit variiert werden. So kommen neben rein wässrigen Lösungen auch Mischungen aus Wasser und geeigneten organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium in Frage. Die Einsatzmenge an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, daß in den Lösungen zwischen 10 ppm und 10% Aktiviererstoff, vorzugsweise zwischen 50 und 5000 ppm Aktiviererstoff vorhanden sind. Auch die verwendete Menge an Bleichkatalysator hängt von Anwendungszweck ab. Je nach gewünschtem Aktivierungsgrad werden 0,00001 Mol bis 0,025 Mol, vorzugsweise 0,0001 Mol bis 0,002 Mol Aktivator pro Mol Persauerstoffverbindung verwendet, doch können in besonderen Fällen diese Grenzen auch über- oder unterschritten werden.

Ein erfundungsgemäßes Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel enthält vorzugsweise 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% des Bleichkatalysators mit den Liganden gemäß Formel I oder Formel II neben üblichen, mit dem Bleichkatalysator verträglichen Inhaltsstoffen. Der Bleichkatalysator kann in im Prinzip bekannter Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllestoffen eingebettet sein.

Die erfundungsgemäßigen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachviedelterter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem erfundungsgemäß verwendeten Bleichkatalysator im Prinzip alle bekannten und in derarigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfundungsgemäßigen Wasch- und Reinigungsmittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenspannende Tenside, organische und/oder anorganische Persauerstoffverbindungen, wasserunsichbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequesterungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufhellern, Vergrauungshemmern, Farbstoffübertragungshemmern, Schaumregulatoren, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Ein erfundungsgemäßes Desinfektionsmittel kann zur Verstärkung der Desinfektionswirkung gegenüber speziellen Keimen zusätzlich zu den bisher genannten Inhaltsstoffen übliche antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Derartige antimikrobielle Zusatzstoffe sind in den erfundungsgemäßigen Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthalten.

Zusätzlich zu den Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren mit den Liganden gemäß Formel I oder Formel II können, insbesondere in Kombination mit anorganischen Persauerstoffverbindungen, konventionelle Bleichaktivatoren, das heißt Verbindungen, die unter Perhydroxydebindungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoicäure und/oder aliphatische Peroxocarbonäsuren mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind die in den angezogen zitierten üblichen Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetyldiethylendiamin (TAED), acylierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykuron (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Phenol sulphonate, insbesondere Nonanoyl- oder Isononaoxybenzolsulfonat, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykolidacetat und 2,5-Dioctoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetylierte Sorbit und Mannit, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylglucosose sowie acetylierte N-Acylglucosamin, Glucosamin und Glucosanacetat. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung 10 200 000 334 bekannten, kationischen, heterogenen Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Die gegebenenfalls N-alkylierten Glucosamine und Glucosanacetat.

DE 44 13 77 - bekannten Kombinationen konventioneller Steinaktivatoren, eingesetzten werden kann. Anwesenheit zusätzlicher Übergangsmetallbilektalcatylytoren, die keine Liganden gemäß Formel I oder II aufweisen, ist gleichfalls möglich.

Die erfundungsgemäßen Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylethyk und 3 bis 20, vorzugsweise bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende C-Atiolyerungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkylaminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylethyls den genannten, zupekten Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen,

Alkyrest brauchbar.

Eigene anionische Tenside sind insbesondere Seifen und soische, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalialsoze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derarige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurealbester von Fetalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethyoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkytel, Alkanalsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monocarboxylic acid-Schweifeltrioxide entstehen, sowie alpha-Sulfotensäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethylester oder -ethylestern entstehen.

Derarige Tenside sind in den erfundungsgemäßigen Reinigungs- oder Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis zu 30 Gew.-%, enthalten, während in den erfundungsgemäßigen Desinfektionsmittel wie auch erfundungsgemäßige Mittel zur Reinigung von Geschirr vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tenside, enthalten.

Als geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persulfate beziehungsweise persaurige Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopersaurische, Perbenzoësäure oder Salze der Diperdodecandikarsäure, Wasserstoffperoxid und unter den Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Peroborat, Percarbonat und/oher Persilikat, in Betracht. Sofern feste Perserverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Die Persauerstoffverbindungen können als solche oder in Form dieser enthaltenden Mittel, die prinzipiell alle üblichen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittelbestandteile enthalten können, zu der Wasch- beziehungsweise Reinigungslauge zugegeben werden. Besonders bevorzugt wird Alkaliperkarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wässriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Falls ein erfundungsgemäßiges Wasch- oder Reinigungsmitel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorhanden, während in den erfundungsgemäßigen Desinfektionsmitteln vorzugsweise von 0,5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, an Persauerstoffverbindungen enthalten sind.

Ein erfundungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Bildner. Zu den wasserlöslichen organischen Bildnersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronsäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycidessigsäure, Nitritessigsäure und Ethylenediaminetetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminobis(methylenphosphonsäure), Ethylenaminotetraakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextron sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymers aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekulmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer ist eine relative Molekulmasse von 50 000 bis 100 000 auf.

Eigene, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymeren der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylketonen, wie Vinylmethylketen, Vinylether, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Bildnersubstanzen können auch drittes Monomer Vinylalkohol und/oder Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monocarboxylic ungesättigten  $C_3-C_6$ -Carbonsäure und vorzugsweise von einer  $C_3-C_6$ -Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)Acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer  $C_4-C_6$ -Dicarbonsäure, vorzugsweise einer  $C_4-C_6$ -Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzketigen Carbonsäuren, beispielsweise von  $C_1-C_4$ -Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Polymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)Acrylsäure bzw. (Meth)Acrylat; besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis zu 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Polymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)Acrylsäure beziehungsweise (Meth)Acrylat zu Maleinsäure, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)Acrylsäure beziehungsweise  $C_1-C_4$ -Carbonsäure beziehungsweise Maleat zwischen 1 : 1 und 4 : 1, vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 3 : 1 und insbesondere 2 : 1 und 2,5 : 1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkyrest, vorzugsweise mit einem  $C_1-C_6$ -Alkyrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)Acrylsäure beziehungsweise (Meth)Acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methylsulfonsäure bzw. Methylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## DE 196 05 688 A1

Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekulmasse zwischen 1000 und 200 000, vorzugsweise zwischen 200 und 50 000 und insbesondere zwischen 3000 und 10 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymeren sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 334 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschensfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, erfundungsgemäßen Mitteln eingesetzt.

Als wasserlösliche anorganische Buildersubstanzen kommen insbesondere Polyphosphate, vorzugsweise Natriumphosphat, in Betracht. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildersubstanzen werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkaliumsilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumaluminosilikate Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teichlchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Aluminosilicate weisen insbesondere keine Teileichen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumdeinvermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für das genannte Aluminosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfundungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO<sub>2</sub>, unter 0,95, insbesondere von 1 : 1 bis 1 : 12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphe Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> von 1 : 2 bis 1 : 2,8. Solche mit einem molaren Verhältnis Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> von 1 : 1,9 bis 1 : 2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>O<sub>z+x+y</sub> · y H<sub>2</sub>O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch 5-Natriumsilikat zu (Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub> · y H<sub>2</sub>O) bevorzugt, wobei 5-Natriumsilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/06171 beschrieben ist. Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 0 239 809 oder JP 0 260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2 bedeutet, herstellbar sind. In den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in erfundungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In weiteren bevorzugten Ausführungsformen erfundungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristallines Natriumsilikat mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 293 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfundungsgemäßer Mittel eingesetzt. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkaliumsilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Aluminosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, vorzugsweise 1 : 10 bis 1 : 1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1 : 2 bis 2 : 1; und insbesondere 1 : 1 bis 2 : 1.

Buildersubstanzen sind in den erfundungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten, während die erfundungsgemäßen Desinfektionsmittel-vorzugsweise frei von den lediglich die Komponenten der Wasserhärte komplexierenden Buildersubstanzen sind und bevorzugt nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, an schwermetallkomplezierende Stoffen, vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Amminopolycarbonsäuren, Amopolyphosphonsäuren und Hydroxypolyphosphonsäuren und deren wasserlöslichen Salze sowie deren Gemische, enthalten.

Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Hemicellulase, Cellulasen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gennische in Frage. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis, Streptomyces griseus, Humicola lanuginosa, Humicola insolens, Pseudomonas pseudoalcaligenes oder Pseudomonas cepacia gewonene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmeldungen WO 92/11347 oder WO 94/23003 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert

und/oder in Hölzsubstanz eingelegt sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfundungsgemäßigen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten.

Zu den in den erfundungsgemäßigen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert-Butanol. Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylene-glykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wasserlösliche Lösungsmittel sind in den erfundungsgemäßigen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfundungsgemäßigen Mittel system- und unverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfundungsgemäßigen Mitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

Die Herstellung der erfundungsgemäßigen festen Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprührobben oder Granulation, erfolgen, wobei Persauerstoffverbindung und Bleichkatalysator gegebenenfalls später zugesetzt werden. Zur Herstellung erfundungsgemäßiger Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ein aus der europäischen Patentschrift EP 486 992 bekannte, einen Extrusionschritt aufweisende Verfahren bevorzugt. Erfundungsgemäßige Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einem automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt. In einer bevorzugten Ausführung von Mitteln für die insbesondere maschinelle Reinigung von Geweben sind diese tablettenförmig und können in Anlehnung an die in den europäischen Patentschriften EP 0 579 659 und EP 0 591 282 offenbarten Verfahren hergestellt werden.

### Beispiele

#### Beispiel 1

##### Herstellung eines erfundungsgemäß zu verwendenden Mn-Bleichkatalysators

###### 1.A: Synthese von Tri-(2-pyridylmethyl)-amin (tpa)

5.0 g (30,5 mmol) 2-Picolychlorid-hydrochlorid wurden in 13 ml Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 6 ml 5,3 n NaOH versetzt. Die dabei erhaltenen rote Suspension wurde auf 0°C abgekühlt und mit einer Lösung von 1,64 g (15,25 mmol) Picolaminin in 26 ml Dichlormethan versetzt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und im Zeitraum von mehreren Tagen mit weiteren 6 ml 5,3 n NaOH zur Reaktion gebracht. Dabei wurde darauf geachtet, daß der pH-Wert 9,5 nicht überschreitet. Anschließend wurde die gesamte Mischung zweimal mit 7 ml 15prozentiger NaOH gewaschen und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Trockennmittels wurde das Lösemittel abgedampft. Der braune Rückstand wurde mit Ether extrahiert und der erhaltene Feststoff aus Ether umkristallisiert. Es wurden 2,4 g Tri-(2-pyridylmethyl)-amin erhalten.

###### 1.B: Synthese von $[Mn_2(tpa)_2(OAc)_2](OAc)_2$ (B1)

2,45 g (10 mmol)  $Mn(OAc)_2 \times 4H_2O$  und 2,7 g (20 mmol) Natriumacetat wurden in Methanol gelöst und mit 2,9 g (10 mmol) tpa ungesetzt. Die Lösung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 24 h auf 0°C gekühlt. Der gebildete dunkelbraune Feststoff wurde abgetrennt und getrocknet (2,2 g).

### Beispiel 2

##### Herstellung eines erfundungsgemäß zu verwendenden Fe-Bleichkatalysators

###### 2.A: Synthese von $N,N,N',N'$ -Tetrakis(2-(1-methylbenzimidazolyl))-2-hydroxy-1,3-diaminopropan (tupo)

1,06 g (9,7 mmol) 1,2-Diaminobenzol wurde mit 0,5 g (1,6 mmol) 2-Hydroxy-1,3-diaminopropan-träissigsäure gut vermischt und auf 170–180°C erhitzt. Die Mischung wurde abgekühlt und mit etwa 15 ml 4n HCl aufgenommen. Es bildete sich ein grauer Niederschlag, der abfiltriert und mit Aceton gewaschen wurde. Der Feststoff wurde in Wasser gelöst und mit verdünntem Ammoniak neutralisiert. Der weiße Niederschlag wurde abgetrennt, aus Aceton umkristallisiert und getrocknet. Es wurden 0,5 g des Diaminopropandervis erhalten.

###### 2.B: Synthese von $[Fe_2(tupo)_2(OAc)_2](ClO_4)_2$ (B2)

2,58 g (5 mmol)  $Fe(ClO_4)_2 \times 9H_2O$  und 2,7 g (20 mmol) Natriumacetat wurden in etwa 50 ml Methanol gelöst und mit 1,53 g (2,5 mmol) tupo versetzt. Die Lösung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 24 h auf 0°C gekühlt. Der gebildete grünbraune Feststoff wurde abgetrennt und getrocknet (1,6 g).

## Beispiel 3

In einer Lösung, die 2,5 mg Morin in 99,5 ml vollentsalztem Wasser enthielt, wurden 98 mg Natriumperborat-Monohydrat gelöst. Der pH-Wert wurde auf 9,5 eingestellt und mit Hilfe eines pH-Stat-Gerätes während der gesamten nachfolgenden Meßdauer bei diesem Wert gehalten. Ebenso wurde die Temperatur konstant bei 20°C gehalten. 0,5 ml einer Lösung, die den zu testenden Bleichkatalysator in einer Konzentration von 50 ppm bezogen auf Übergangsmetall enthielt, wurden zugesetzt. Über einen Zeitraum von 30 Minuten wurde minütlich die Extinktion E der Lösung bei 400 nm gemessen. In der nachfolgenden Tabelle sind die Werte für die prozentuale Entfärbung D(t) berechnet nach  $D(t) = [E(t) - E(0)] / E(0) * 100$ , angegeben.

Getestet wurden der gemäß Beispiel 1 hergestellte Mangan-Komplex mit dem Tris-(2-Pyridylmethyl)amin-Liganden (B1) und der gemäß Beispiel 2 hergestellte Eisen-Komplex mit dem N,N,N',N'-Tetrakis-(2-(1-methylbenzimidazolyl))-2-hydroxy-1,3-diaminopropan-Liganden (B2) im Sinne der Erfindung. Zum Vergleich wurde der berkömmliche Bleichaktivator N,N,N',N'-Tetracetyl-ethylenediamin (TAED) unter ansonsten gleichen Bedingungen, aber in einer Konzentration von 6 Gew.-%, ebenfalls getestet (V).

15

Tabelle 1

Prozentuale Entfärbung in Abhängigkeit der Zeit

20

25

30

Bleichaktivator bzw. -katalysator	Entfärbung nach		
	5 min	15 min	28 min
B1	84	94	95
B2	34	58	81
V	35	63	84

Man erkennt, daß durch die erfundungsgemäße Verwendung (B1 wie auch B2) eine signifikant bessere Bleichwirkung erreicht werden kann als durch den konventionellen Bleichaktivator TAED in wesentlich höherer Konzentration (V).

## Patentansprüche

40

1. Verwendung von Komplexen der Übergangsmetalle Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium, Molybdän, Titan, Vanadium und/oder Kupfer, die einen oder mehrere der Liganden der allgemeinen Formel I besitzen,

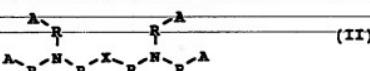


50

in denen R eine direkte Bindung oder eine gegebenenfalls aminogruppen-substituierte Alkyengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, A für ein kondensiertes oder nichtkondensiertes Ringsystem steht, welches mindestes ein Stickstoffatom enthält, und B Wasserstoff, eine OH-Gruppe oder A ist, als Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen.

55

2. Verwendung von Komplexen der Übergangsmetalle Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium, Molybdän, Titan, Vanadium und/oder Kupfer, die einen oder mehrere der Liganden der allgemeinen Formel II aufweisen,



60

65

in denen R eine direkte Bindung oder eine gegebenenfalls aminogruppen-substituierte Alkyengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, A für ein kondensiertes oder nichtkondensiertes Ringsystem steht, welches mindestes ein Stickstoffatom enthält, und X ein gegebenenfalls hydroxy- und/oder C1-4-alkylsubstituierter Phenylengring oder eine gegebenenfalls hydroxysubstituierte C1-4-Alkyengruppe ist als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösun-

- gen.
3. Verwendung von Komplexen der Übergangsmetalle Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium, Molybdän, Titan, Vanadium und/oder Kupfer mit den Liganden gemäß Formel I oder II zum Bleichen von Farbanstrichen und/oder Waschen von Textilien. 5
  4. Verwendung von Komplexen der Übergangsmetalle Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium, Molybdän, Titan, Vanadium und/oder Kupfer mit den Liganden gemäß Formel I oder Formel II in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, zum Bleichen von gefärbten Anstrichen.
  5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Übergangsmetall im Bleichkatalysator-Komplex Eisen und/oder Mangan ist.
  6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Übergangsmetall in der 10 Oxidationsstufe +2, +3 oder +4 vorliegt.
  7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der Einheit R-B der Verbindungen gemäß Formel I R eine direkte Bindung ist, wenn B Wasserstoff ist, und keine direkte Bindung ist, wenn B eine Hydroxylgruppe ist.
  8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstoffhaltige 15 Ringsystem A in den Verbindungen gemäß den Formeln I und II die 2-Pyridylgruppe, die 2-Imidazolylgruppe, die 1-Methyl-2-Imidazolylgruppe oder die 2-Benzimidazolylgruppe ist.
  9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß R in den Verbindungen der Formeln I oder II eine Methylengruppe ist.
  10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß X in den Verbindungen 20 gemäß Formel II unter der 1,3-Phenylengruppe, der 2-Hydroxy-1,3-Phenylengruppe, der 2-Hydroxy-5-Methyl-1,3-Phenylengruppe und der Hydroxymethylenegruppe ausgewählt wird.
  11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in den Alkylengruppen R der Verbindungen gemäß Formel I oder Formel II eine oder mehrere der nicht direkt an das zentrale N-Atom gebundenen, nicht benachbarten CH<sub>2</sub>-Einheiten durch NH-Einheiten ersetzt ist (smid).
  12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Übergangsmetallkomplexe zusätzlich zu den Liganden gemäß den allgemeinen Formeln I und II noch weitere Liganden, insbesondere ein- oder mehrwertige Anionengruppen, tragen.
  13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die zu aktivierende Persauerstoffverbindung aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische ausgewählt wird.
  14. Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% eines Bleichkatalysators in Form von Komplexen der Übergangsmetalle Mangan, Eisen, Cobalt, Ruthenium, Molybdän, Titan, Vanadium und/oder Kupfer, die einen oder mehrere der Liganden der allgemeinen Formel I oder II besitzen, neben üblichen, mit dem 35 Bleichkatalysator verträglichen Inhaltsstoffen enthält.
  15. Mittel nach Anspruch 14 zur Reinigung von Geschirr, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tenside enthält.
  16. Mittel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 8 bis 40 30 Gew.-% anorganisches und/oder nichtionisches Tensid, bis zu 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 40 Gew.-% Buildersubstanz, bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 0,7 Gew.-%, Enzym, bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 6 bis 20 Gew.-%, organische Lösungsmittel aus der Gruppe umfassend Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen sowie deren Gemische und die aus diesen Verbindungsklassen ableitbaren Ether und bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 1,2-17 Gew.-% pH-Regulator, enthält.
  17. Mittel nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich zu den genannten Bestandteilen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Persauerstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische, enthält.

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

**Transition Metal Complexes as Activators for Peroxygen Compounds**

This invention relates to the use of certain complexes of transition metals with nitrogen-containing polydentate ligands as activators or catalysts for peroxygen compounds, more particularly for bleaching colored stains in the washing of textiles and cleaning of hard surfaces, for example crockery, and to detergents, cleaners and disinfectants containing such activators or catalysts.

Inorganic peroxygen compounds, more particularly hydrogen peroxide, and solid peroxygen compounds which dissolve in water with elimination of hydrogen peroxide, such as sodium perborate and sodium carbonate perhydrate, have long been used as oxidizing agents for disinfecting and bleaching purposes. In dilute solutions, the oxidizing effect of these substances depends to a large extent on the temperature. For example, with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or perborate in alkaline bleaching liquors, sufficiently rapid bleaching of soiled textiles is only achieved at temperatures above about 80°C. At lower temperatures, the oxidizing effect of the inorganic peroxygen compounds can be improved by addition of so-called bleach activators for which numerous proposals, above all from the classes of N- or O-acyl compounds, for example polyacylated alkylenediamines, more particularly tetraacetyl ethylenediamine, acylated glycolurils, more particularly tetraacetyl glycoluril, N-acylated hydantoins, hydrazides, triazoles, hydrotriazines, urazoles, diketopiperazines, sulfuryl amides and cyanurates, also carboxylic anhydrides, more particularly phthalic anhydride, carboxylic acid esters, more particularly sodium nonanoyloxybenzenesulfonate, sodium isononanoyloxybenzenesulfonate and acylated sugar derivatives, such as pentaacetyl glucose, can be found in the literature. By adding these substances, the bleaching effect of aqueous peroxide liquors can be increased to such an

extent that substantially the same effects are obtained at temperatures of only 60°C as are obtained with the peroxide liquor alone at 95°C. In the search for energy-saving washing and bleaching processes, operating temperatures well below 60°C and, more particularly, below 45°C down to the temperature of cold water have acquired increasing significance in recent years.

At these low temperatures, there is generally a discernible reduction in the effect of known activator compounds. Accordingly, there has been no shortage of attempts to develop more effective activators for this temperature range although the results achieved thus far have not been convincing. A starting point in this connection is the use of the transition metal salts and complexes proposed, for example, in European patent applications EP 392 592, EP 443 651, EP 458 397, EP 544 490 or EP 549 271 as so-called bleaching catalysts. In their case, the high reactivity of the oxidizing intermediates formed from them and the peroxygen compound is presumably responsible for the risk of discoloration of colored fabrics and, in extreme cases, oxidative fabric damage. European patent application EP 630 964 describes certain manganese complexes which do not have a pronounced effect in boosting the bleaching action of peroxygen compounds and which do not decolor dyed textile fibers although they are capable of bleaching soil or dye detached from fibers in wash liquors. German patent application DE 44 16 438 describes manganese, copper and cobalt complexes which can carry ligands from a number of groups of compounds and which are said to be used as bleaching and oxidation catalysts.

The problem addressed by the present invention was to improve the oxidizing and bleaching effect of inorganic peroxygen compounds at low temperatures below 80°C and, more particularly, in the range from about 15°C to 55°C.

It has now been found that transition metal complexes containing certain nitrogen-containing compounds with a tripod structure as ligands have

a distinct effect as bleaching catalysts.

The present invention relates to the use of complexes of the transition metals manganese, iron, cobalt, ruthenium, molybdenum, titanium, vanadium and/or copper which contain one or more ligands corresponding to general formula I:



in which R is a direct bond or an optionally amino-substituted alkylene group containing 1 to 4 carbon atoms, A is a fused or non-fused ring system containing at least one nitrogen atom and B is hydrogen, an OH group or has the same meaning as A,

as activators for peroxygen compounds, particularly inorganic peroxygen compounds, in oxidizing, washing, cleaning or disinfecting solutions. In the alkylene groups R, one or more non-adjacent CH<sub>2</sub> units, which are not directly attached to the central N atom, may optionally be replaced by NH units.

Compounds corresponding to general formula I may be converted by formal linking modification of their B units into ligands corresponding to general formula II:



where A and R are as defined above and X is an optionally hydroxy- and/or

C<sub>1-4</sub>-alkyl-substituted phenylene ring or an optionally hydroxysubstituted C<sub>1-4</sub> alkylene group,

which are each capable of complexing two transition metal atoms. Accordingly, the present invention also relates to the use of optionally binuclear or polynuclear complexes of the transition metals manganese, iron, cobalt, ruthenium, molybdenum, titanium, vanadium and/or copper containing one or more ligands corresponding to general formula II as activators for peroxygen compounds, more particularly inorganic peroxygen compounds, in oxidizing, washing, cleaning or disinfecting solutions.

In the R-B unit of the compounds corresponding to formula I, R is preferably a direct bond where B is hydrogen and is preferably not a direct bond where B is a hydroxyl group. Not all the groups R in one ligand molecule need to be identical. Preferred nitrogen-containing ring systems (A in formulae I and II) include the 2-pyridyl group, the 2-imidazolyl group, the 1-methyl-2-imidazolyl group and the 2-benzimidazolyl group. Not all the groups A in one ligand molecule need be identical. R in the compounds of formula I or II is preferably a methylene group. X in the compounds of formula II is preferably selected from the 1,3-phenylene group, the 2-hydroxy-1,3-phenylene group, the 2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenylene group and the hydroxymethylene group.

The compounds of general formulae I or II suitable as ligands for the bleaching catalysts to be used in accordance with the invention may be produced by methods known in principle, as described for example in the review by K. Wieghardt in *Angew. Chem.* 101 (1989), pages 1179-1198 and the original works cited therein. Normally, commercially available raw materials are converted into the required ligands by condensation reactions, for example with elimination of hydrohalides. The ligands thus obtained may then be reacted with salts of corresponding transition metals, normally in typical solvents. The complexes to be used as bleaching catalysts in

accordance with the invention are generally formed at temperatures as low as room temperature and are normally obtained in crystalline form from standard solvents.

The above-mentioned transition metals in the bleaching catalysts to be used in accordance with the invention preferably have oxidation numbers of +2, +3 or +4. Complexes with transition metal central atoms having oxidation numbers of +3 or +4 are preferably used. Systems having mixed oxidation numbers are possible. In the case of polynuclear complexes, not all the metal atoms in the complex need be the same. Preferred complexes include those containing iron and/or manganese as central atoms.

Besides the ligands corresponding to general formulae I and II, the transition metal complexes to be used in accordance with the invention may contain other ligands of generally more simple structure, more particularly neutral or mono- or polyvalent anionic ligands. Suitable other ligands of this type are, for example, water, ammonia, nitrate, nitrite, hydroxide, carbonate, hydrogen carbonate, acetate, formate, citrate, perchlorate and the halides, such as chloride, bromide and iodide, and complex anions, such as hexafluorophosphate. The anionic ligands should provide for charge equalization between the transition metal central atom and the ligand system. If anionic ligands are not present in sufficient numbers to ensure this charge equalization, the cationically charged complexes may contain typical anions, such as sulfate, hydrogen sulfate, methosulfate, ethosulfate, and the anions mentioned above among the anionic ligands as counterions. Oxo ligands, peroxy ligands and imino ligands may also be present. These additional ligands may even have a bridging effect so that polynuclear complexes containing at least one ligand corresponding to general formula I or II are formed.

Preferred bleaching catalysts according to the invention include those containing the tris-(2-pyridylmethyl)-amine ligand:

the (bis-((1-methylimidazol-2-yl)-methyl)-(2-pyridylmethyl)-amine ligand:

the N-bis-(2-benzimidazolylmethyl)-aminoethanol ligand:

and the N,N'-(bis-(1-methylimidazol-2-yl)-methyl)-ethylenediamine ligand:

Preferred ligands corresponding to general formula II include 2,6-bis-(bis-(2-benzimidazolylmethyl)-aminomethyl)-4-methylphenol:

N,N,N',N'-tetrakis-(2-benzimidazolylmethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropane:

1,3-bis-(bis-(2-benzimidazolylmethyl)-aminomethyl)-benzene:

and 2,6-bis-(bis-(2-(pyridylmethyl)-aminomethyl)-4-methylphenol:

A transition metal bleaching catalyst containing the ligands corresponding to formula I or II is preferably used for bleaching colored stains in the washing of fabrics, particularly in a water-based surfactant-containing liquor. The expression "bleaching of colored stains" is meant to be interpreted in its broadest sense and encompasses both the bleaching of soil present on the fabrics, the bleaching of soil detached from the fabrics and

present in the wash liquor and the oxidative destruction of textile dyes present in the wash liquor - which are detached from fabrics under the washing conditions - before they can be absorbed by differently colored fabrics.

In another preferred embodiment, the present invention relates to the use of the transition metal bleaching catalysts containing the ligands corresponding to formula I or II in cleaning solutions for hard surfaces, more particularly for crockery, for bleaching colored stains, more particularly tea stains. In this case, too, the expression "bleaching" encompasses both the bleaching of soil present on the hard surface and the bleaching of soil detached from the hard surface and suspended in the dishwashing liquor.

The present invention also relates to detergents, cleaners and disinfectants containing one of the above-mentioned transition metal bleaching catalysts containing a ligand corresponding to formula I or II and to a process for activating peroxygen compounds using this bleaching catalyst.

In the process according to the invention and in the uses according to the invention, the bleaching catalyst may be used as an activator anywhere where a particular increase in the oxidizing effect of the peroxygen compounds at low temperatures is required, for example in the bleaching of fabrics or hair, in the oxidation of organic or inorganic intermediates and in disinfection.

The use according to the invention essentially comprises creating conditions under which the peroxygen compound and the bleaching catalyst can react with one another with a view to obtaining products with a stronger oxidizing effect. Such conditions prevail in particular when both reactants meet in an aqueous solution. This can be achieved by separately adding the peroxygen compound and the bleaching catalyst to a solution optionally containing a detergent or cleaner. In one particularly advantageous embodiment, however, the process according to the invention is carried out

using a detergent, cleaner or disinfectant according to the invention which contains the bleaching catalyst and optionally a peroxidic oxidizing agent. The peroxygen compound may even be separately added to the solution as such or preferably in the form of an aqueous solution or suspension in cases where a peroxygen-free formulation is used.

The conditions can be widely varied according to the application envisaged. Thus, besides purely aqueous solutions, mixtures of water and suitable organic solvents may serve as the reaction medium. The quantities of peroxygen compounds used are generally selected so that the solutions contain between 10 ppm and 10% of available oxygen and preferably between 50 and 5000 ppm of available oxygen. The quantity of bleaching catalyst used is also determined by the particular application envisaged. Depending on the required degree of activation, the activator is used in a quantity of 0.00001 mole to 0.025 mole and preferably in a quantity of 0.0001 mole to 0.002 mole per mole of peroxygen compound, although quantities above and below these limits may be used in special cases.

A detergent, cleaner or disinfectant according to the invention preferably contains 0.0025% by weight to 0.25% by weight and, more preferably, 0.01% by weight to 0.1% by weight of the bleaching catalyst containing the ligands of formula I or II in addition to typical ingredients compatible with the bleaching catalyst. The bleaching catalyst may be adsorbed onto supports and/or encapsulated in shell-forming substances by methods known in principle.

In addition to the bleaching catalyst used in accordance with the invention, the detergents, cleaners and disinfectants according to the invention, which may be present in the form of - in particular - powder-form solids, in the form of post-compacted particles or in the form of homogeneous solutions or suspensions, may in principle contain any known ingredients typically encountered in such formulations. In particular, the detergents and

cleaners according to the invention may contain builders, surfactants, organic and/or inorganic peroxygen compounds, water-miscible organic solvents, enzymes, enzyme stabilizers, sequestering agents, electrolytes, pH regulators and other auxiliaries, such as optical brighteners, redeposition inhibitors, dye transfer inhibitors, foam regulators, additional peroxygen activators, dyes and perfumes.

In addition to the ingredients mentioned thus far, a disinfectant according to the invention may contain typical antimicrobial agents to enhance its disinfecting effect on special germs. Antimicrobial additives of the type in question are present in the disinfectants according to the invention in quantities of preferably not more than 10% by weight and, more preferably, in quantities of 0.1% by weight to 5% by weight.

The present invention also relates to a machine dishwashing detergent containing 15% by weight to 65% by weight and, more particularly, 20% by weight to 55% by weight of a water-soluble builder component, 5% by weight to 25% by weight and, more particularly, 8% by weight to 17% by weight (based on the detergent as a whole) of an oxygen-based bleaching agent containing a bleach-catalyzing transition metal complex containing the ligands corresponding to formula I or II, more particularly in quantities of 0.005% by weight to 0.1% by weight. A detergent such as this is, in particular, a low-alkalinity detergent, i.e. a 1% by weight solution has a pH value in the range from 8 to 11.5 and preferably in the range from 9 to 11.

Conventional bleach activators, i.e. compounds which form optionally substituted perbenzoic acid and/or aliphatic peroxocarboxylic acids containing 1 to 10 and more particularly 2 to 4 carbon atoms under perhydrolysis conditions, may be used in addition to the transition metal bleaching catalysts, particularly in combination with inorganic peroxygen compounds. Suitable conventional bleach activators are the typical bleach activators mentioned at the beginning which contain O- and/or N-acyl groups with the

number of carbon atoms mentioned and/or optionally substituted benzoyl groups. Preferred conventional bleach activators are polyacylated alkylene-diamines, more particularly tetraacetyl ethylenediamine (TAED), acylated glycolurils, more particularly tetraacetyl glycoluril (TAGU), acylated triazine derivatives, more particularly 1,5-diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazine (DADHT), acylated phenol sulfonates, more particularly nonanoyl or isononanoyloxybenzenesulfonate, acylated polyhydric alcohols, more particularly triacetin, ethylene glycol diacetate and 2,5-diacetoxy-2,5-dihydrofuran, and acetylated sorbitol and mannitol, acylated sugar derivatives, more particularly pentaacetyl glucose (PAG), pentaacetyl fructose, tetaacetyl xylose and octaacetyl lactose and acetylated, optionally N-alkylated glucamine and gluconolactone. The combinations of conventional bleach activators known from German patent application DE 44 43 177 may also be used. In one preferred embodiment, the formulations according to the invention contain 1% by weight to 10% by weight and, more particularly, 2% by weight to 6% by weight of such compounds forming peroxocarboxylic acid under perhydrolysis conditions in addition to the bleach-boosting transition metal complex. The ratio by weight of the compound forming peroxocarboxylic acid under perhydrolysis conditions to the transition metal complex compound is preferably in the range from 8000:1 to 1:1 and more preferably in the range from 1000:1 to 10:1. The presence of additional transition metal bleaching catalysts which do not contain a ligand corresponding to formula I or II is also possible.

The formulations according to the invention may contain one or more surfactants, more particularly anionic surfactants, nonionic surfactants and mixtures thereof. Suitable nonionic surfactants are, in particular, alkyl glycosides and ethoxylation and/or propoxylation products of alkyl glycosides or linear or branched alcohols containing 12 to 18 carbon atoms in the alkyl group and 3 to 20 and preferably 4 to 10 alkyl ether groups. Corresponding

ethoxylation and/or propoxylation products of N-alkylamines, vicinal diols, fatty acid esters and fatty acid amides corresponding to the long-chain alcohol derivatives in regard to the alkyl moiety and of alkylphenols containing 5 to 12 carbon atoms in the alkyl group may also be used.

Suitable anionic surfactants are, in particular, soaps and those which contain sulfate or sulfonate groups preferably having alkali metal ions as cations. Preferred soaps are the alkali metal salts of saturated or unsaturated fatty acids containing 12 to 18 carbon atoms. Fatty acids such as these need not even be completely neutralized for use in accordance with the invention.

Suitable surfactants of the sulfate type include salts of sulfuric acid semi-esters of fatty alcohols containing 12 to 18 carbon atoms and sulfation products of the nonionic surfactants mentioned with a low degree of ethoxylation. Suitable surfactants of the sulfonate type include linear alkylbenzenesulfonates containing 9 to 14 carbon atoms in the alkyl moiety, alkanesulfonates containing 12 to 18 carbon atoms which are formed in the reaction of corresponding monoolefins with sulfur trioxide and also  $\alpha$ -sulfofatty acid esters which are formed in the sulfonation of fatty acid methyl or ethyl esters.

Surfactants such as these are present in the cleaners or detergents according to the invention in quantities of, preferably, 5% by weight to 50% by weight and, more preferably, 8% by weight to 30% by weight while the disinfectants according to the invention and machine dishwashing detergents according to the invention preferably contain 0.1% by weight to 20% by weight and, more preferably, 0.2% by weight to 10% by weight of surfactants.

Particularly suitable peroxygen compounds are organic peracids or peracidic salts of organic acids, such as phthalimidopercaproic acid, perbenzoic acid or salts of diperdodecane diacid, hydrogen peroxide and inorganic salts which give off hydrogen peroxide under the reaction conditions, such as perborate, percarbonate and/or persilicate. If solid per-

compounds are to be used, they may be employed in the form of powders or granules which may even be coated in known manner. The peroxygen compounds may be added to the wash or cleaning liquor either as such or in the form of formulations containing them which, in principle, may comprise all the usual ingredients of detergents, cleaners or disinfectants. In one particularly preferred embodiment, alkali metal percarbonate, alkali metal perborate monohydrate or hydrogen peroxide is used in the form of an aqueous solution containing 3% by weight to 10% by weight of hydrogen peroxide. If a detergent or cleaner according to the invention contains peroxygen compounds, the peroxygen compounds are present in quantities of preferably up to 50% by weight and, more preferably, in quantities of 5% by weight to 30% by weight whereas the disinfectants according to the invention preferably contain from 0.5% by weight to 40% by weight and, more preferably, from 5% by weight to 20% by weight of peroxygen compounds.

A formulation according to the invention preferably contains at least one water-soluble and/or water-insoluble, organic and/or inorganic builder. Water-soluble organic builders include polycarboxylic acids, more particularly citric acid and sugar acids, monomeric and polymeric aminopolycarboxylic acids, more particularly methyl glycine diacetic acid, nitrilotriacetic acid and ethylenediamine tetraacetic acid, and polyaspartic acid, polyphosphonic acids, more particularly aminotris-(methylenephosphonic acid), ethylenediamine tetrakis(methylenephosphonic acid) and 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid, polymeric hydroxy compounds, such as dextrin, and polymeric (poly)carboxylic acids, more particularly the polycarboxylates obtainable by oxidation of polysaccharides according to International patent application WO 93/16110, polymeric acrylic acids, methacrylic acids, maleic acids and copolymers thereof which may also contain small amounts of polymerizable substances with no carboxylic acid

functionality in copolymerized form. The relative molecular weight of the homopolymers of unsaturated carboxylic acids is generally in the range from 5,000 to 200,000 while the relative molecular weight of the copolymers is between 2,000 and 200,000 and preferably between 50,000 and 120,000, based on free acid. A particularly preferred acrylic acid/maleic acid copolymer has a relative molecular weight of 50,000 to 100,000. Suitable, albeit less preferred, compounds of this class are copolymers of acrylic acid or methacrylic acid with vinyl ethers, such as vinyl methyl ethers, vinyl esters, ethylene, propylene and styrene, in which the acid makes up at least 50% by weight of the copolymer. Other suitable water-soluble organic builders are terpolymers which contain two unsaturated acids and/or salts thereof as monomers and vinyl alcohol and/or a vinyl alcohol derivative or a carbohydrate as the third monomer. The first acidic monomer or its salt is derived from a monoethylenically unsaturated C<sub>3-8</sub> carboxylic acid and preferably from a C<sub>3-4</sub> monocarboxylic acid, more particularly from (meth)acrylic acid. The second acidic monomer or its salts may be a derivative of a C<sub>4-8</sub> dicarboxylic acid, maleic acid being particularly preferred. In this case, the third monomeric unit is formed by vinyl alcohol and/or preferably an esterified vinyl alcohol. Vinyl alcohol derivatives representing an ester of short-chain carboxylic acids, for example C<sub>1-4</sub> carboxylic acids, with vinyl alcohol are particularly preferred. Preferred polymers contain 60% by weight to 95% by weight and, more particularly, 70% by weight to 90% by weight of (meth)acrylic acid or (meth)acrylate, preferably acrylic acid or acrylate and maleic acid or maleate, and 5% by weight to 40% by weight and preferably 10% by weight to 30% by weight of vinyl alcohol and/or vinyl acetate. Polymers in which the ratio by weight of (meth)acrylic acid or (meth)acrylate to maleic acid or maleate is between 1:1 and 4:1, preferably between 2:1 and 3:1 and more preferably between 2:1 and 2.5:1 are most particularly preferred. Both the quantities and the ratios by weight mentioned

are based on the acids. The second acidic monomer or its salt may even be a derivative of an allyl sulfonic acid substituted in the 2-position by an alkyl group, preferably a C<sub>1-4</sub> alkyl group, or by an aromatic group preferably derived from benzene or benzene derivatives. Preferred terpolymers contain 40% by weight to 60% by weight and, more particularly, 45% by weight to 55% by weight of (meth)acrylic acid or (meth)acrylate, preferably acrylic acid or acrylate, 10% by weight to 30% by weight and preferably 15% by weight to 25% by weight of methallyl sulfonic acid or methallyl sulfonate and, as the third monomer, 15% by weight to 40% by weight and preferably 20% by weight to 40% by weight of a carbohydrate. This carbohydrate may be, for example, a mono-, di-, oligo- or polysaccharide, mono-, di- or oligosaccharides being preferred. Sucrose is particularly preferred. The use of the third monomer presumably introduces predetermined weak spots into the polymer which are responsible for its ready biodegradability. These terpolymers may be produced in particular by the processes described in German patent DE 42 21 381 and in German patent application DE 43 00 772 and generally have a relative molecular weight in the range from 1,000 to 200,000, preferably in the range from 200 to 50,000 and more preferably in the range from 3,000 to 10,000. Other preferred copolymers are the copolymers which are described in German patent applications DE 43 03 320 and DE 44 17 734 and which preferably contain acrolein and acrylic acid/acrylic acid salts or vinyl acetate as monomers. The organic builders may be used in the form of aqueous solutions, preferably 30 to 50% by weight aqueous solutions, particularly for the production of liquid formulations. All the acids mentioned are generally used in the form of their water-soluble salts, more particularly their alkali metal salts.

If desired, organic builders of the type in question may be present in quantities of up to 50% by weight, more particularly in quantities of up to 25% by weight and preferably in quantities of 1% by weight to 8% by weight.

Quantities near the upper limit mentioned are preferably used in paste-form or liquid, more particularly water-containing, formulations according to the invention.

Particularly suitable water-soluble inorganic builders are alkali metal phosphates which may be present in the form of their alkaline, neutral or acidic sodium or potassium salts. Examples include trisodium phosphate, tetrasodium diphosphate, disodium dihydrogen diphosphate, pentasodium triphosphate, so-called sodium hexametaphosphate, oligomeric trisodium phosphate with degrees of oligomerization of 5 to 1000 and, more particularly, 5 to 50 and the corresponding potassium salts or mixtures of sodium or potassium salts. Alkali metal aluminosilicates, more particularly crystalline or amorphous alkali metal aluminosilicates, are used as water-insoluble, water-dispersible inorganic builders in quantities of up to 50% by weight and preferably in quantities of not more than 40% by weight and, in liquid formulations, particularly in quantities of 1% by weight to 5% by weight. Of these inorganic builders, detergent-range crystalline sodium aluminosilicates, more particularly zeolite A, P and optionally X, are preferred. Quantities approaching the upper limit mentioned are preferably used in solid particulate formulations. Suitable aluminosilicates contain in particular no particles larger than 30 µm in size, at least 80% by weight preferably consisting of particles below 10 µm in size. Their calcium binding capacity, which may be determined in accordance with German patent DE 24 12 837, is generally in the range from 100 to 200 mg CaO per gram.

Suitable substitutes or partial substitutes for the aluminosilicate mentioned are crystalline alkali metal silicates which may be present either on their own or in the form of a mixture with amorphous silicates. The alkali metal silicates suitable for use as builders in the formulations according to the invention preferably have a molar ratio of alkali metal oxide to SiO<sub>2</sub> of less than 0.95:1 and, more particularly, from 1:1.1 to 1:12 and may be present in

amorphous or crystalline form. Preferred alkali metal silicates are the sodium silicates, more particularly the amorphous sodium silicates, with a molar Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> ratio of 1:2 to 1:2.8. Those with a molar Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> ratio of 1:1.9 to 1:2.8 may be produced by the process according to European patent application EP 0 425 427. Preferred crystalline silicates, which may be present either on their own or in the form of a mixture with amorphous silicates, are crystalline layer silicates with the general formula Na<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>2x+1</sub>yH<sub>2</sub>O, where x - the so-called modulus - is a number of 1.9 to 4 and y is a number of 0 to 20, preferred values for x being 2, 3 or 4. Crystalline layer silicates which correspond to this general formula are described, for example, in European patent application EP 0 164 514. Preferred crystalline layer silicates are those in which x in the general formula mentioned assumes a value of 2 or 3. Both β- and δ-sodium disilicates (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>yH<sub>2</sub>O) are particularly preferred, β-disodium disilicate being obtainable, for example, by the process described in International patent application WO 91/08171. δ-Sodium silicates with a modulus of 1.9 to 3.2 may be produced in accordance with Japanese patent applications JP 04/128 809 or JP 04/260 610. Substantially water-free crystalline alkali metal silicates corresponding to the above general formula, in which x is a number of 1.9 to 2.1, obtainable from amorphous alkali metal silicates as described in European patent applications EP 0 548 599, EP 0 502 325 and EP 0 452 428, may also be used in the formulations according to the invention. Another preferred embodiment of formulations according to the invention uses a crystalline sodium layer silicate with a modulus of 2 to 3 obtainable from sand and soda by the process according to European patent application EP 0 436 835. Crystalline sodium silicates with a modulus of 1.9 to 3.5 obtainable by the processes according to European patents EP 0 164 552 and/or EP 0 293 753 are used in another preferred embodiment of the formulations according to the invention. If alkali metal aluminosilicate, particularly zeolite, is present as an additional builder,

the ratio by weight of aluminosilicate to silicate, expressed as water-free active substances, is preferably from 1:10 to 10:1. In formulations containing both amorphous and crystalline alkali metal silicates, the ratio by weight of amorphous alkali metal silicate to crystalline alkali metal silicate is preferably 1:2 to 2:1 and, more preferably, 1:1 to 2:1.

Builders are present in the detergents or cleaners according to the invention in quantities of, preferably, up to 60% by weight and, more preferably, from 5% by weight to 40% by weight while the disinfectants according to the invention are preferably free from the builders which only complex the components of water hardness and contain preferably no more than 20% by weight and, more preferably, from 0.1% by weight to 5% by weight of heavy metal complexing agents, preferably from the group consisting of aminopolycarboxylic acids, aminopolyphosphonic acids and hydroxypolyphosphonic acids and water-soluble salts and mixtures thereof.

In one preferred embodiment, machine dishwashing detergents according to the invention contain typical alkali carriers such as, for example, alkali metal silicates, alkali metal carbonates and/or alkali metal hydrogen carbonates. The alkali carriers normally used include carbonates, hydrogen carbonates and alkali metal silicates with a molar  $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{alkali metal atom}$ ) ratio of 1:1 to 2.5:1. Alkali metal silicates may be present in quantities of up to 40% by weight, based on the detergent as a whole. However, the highly alkaline metasilicates are preferably not used at all as alkali carriers. The alkali carrier system preferably used in detergents according to the invention such as these is a mixture of carbonate and hydrogen carbonate, preferably sodium carbonate and hydrogen carbonate, which is present in a quantity of up to 50% by weight and, preferably, in a quantity of 5% by weight to 40% by weight. The ratio of carbonate used to hydrogen carbonate used varies according to the pH value ultimately required.

In another preferred embodiment, dishwashing detergents according

to the invention contain 20% by weight to 60% by weight of water-soluble organic builder, more particularly alkali metal citrate, 3% by weight to 20% by weight of alkali metal carbonate and 5% by weight to 40% by weight of alkali metal disilicate.

Enzymes suitable for use in the detergents/cleaners/disinfectants are enzymes from the class of proteases, lipases, cutinases, amylases, pullulanases, hemicellulases, cellulases, oxidases and peroxidases and mixtures thereof. Particularly suitable enzymes are those obtained from fungi or bacteria, such as *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* or *Pseudomonas cepacia*, for example proteases, such as BLAP<sup>®</sup>, Optimase<sup>®</sup>, Opticlean<sup>®</sup>, Maxacal<sup>®</sup>, Maxapem<sup>®</sup>, Esperase<sup>®</sup> and/or Savinase<sup>®</sup>; amylases, such as Termamyl<sup>®</sup>, Amylase-LT<sup>®</sup>, Maxamyl<sup>®</sup>, Duramyl<sup>®</sup> and/or Purafect<sup>®</sup> OxAm; lipases, such as Lipolase<sup>®</sup>, Lipomax<sup>®</sup>, Lumafast<sup>®</sup> and/or Lipozym<sup>®</sup>. As described for example in International patent applications WO 92/11347 or WO 94/23005, the enzymes optionally used may be adsorbed onto supports and/or encapsulated in shell-forming substances to protect them against premature inactivation. They are added to the detergents, cleaners and disinfectants according to the invention in quantities of preferably not more than 5% by weight and, more preferably between 0.2% by weight and 3% by weight, enzymes stabilized against oxidative degradation, as known for example from International patent applications WO 94/02597, WO 94/02618, WO 94/18314, WO 94/23053 or WO 95/07350, being particularly preferred.

Typical enzyme stabilizers optionally present, particularly in liquid formulations according to the invention, include aminoalcohols, for example mono-, di-, tri-ethanolamine and propanolamine and mixtures thereof, the lower carboxylic acids known, for example, from European patent applications EP 376 705 and EP 378 261, boric acid and alkali metal borates, the boric

acid/carboxylic acid combinations known, for example, from European patent application **EP 451 921**, the boric acid esters known, for example, from International patent application **WO 93/11215** or from European patent application **EP 511 456**, the boron acid derivatives known, for example, from European patent application **EP 583 536**, calcium salts, for example the calcium/formic acid combination known from European patent **EP 28 865**, the magnesium salts known, for example, from European patent application **EP 378 262** and/or the sulfur-containing reducing agents known, for example, from European patent applications **EP 080 748** and **EP 080 223**.

Suitable foam inhibitors include long-chain soaps, more particularly behenic soap, fatty acid amides, paraffins, waxes, microcrystalline waxes, organopolysiloxanes and mixtures thereof which may additionally contain microfine, optionally silanized or otherwise hydrophobicized silica. For use in particulate formulations, these foam inhibitors are preferably fixed to granular water-soluble supports as described, for example, in **DE-OS 34 36 194**, in European patent applications **EP 262 588**, **EP 301 414** and **EP 309 931** or in European patent **EP 150 386**.

In addition, a detergent according to the invention may contain redeposition inhibitors. The function of redeposition inhibitors is to keep the soil suspended from the fibers suspended in the liquor and thus to prevent discoloration of the fibers. Suitable redeposition inhibitors are water-soluble, generally organic colloids, for example the water-soluble salts of polymeric carboxylic acids, glue, gelatine, salts of ether carboxylic acids or ether sulfonic acids of starch or cellulose or salts of acidic sulfuric acid esters of cellulose or starch. Water-soluble polyamides containing acidic groups are also suitable for this purpose. Soluble starch preparations and other starch products than those mentioned above, for example partially hydrolyzed starch, may also be used. Sodium carboxymethyl cellulose, methyl cellulose, methylhydroxyethyl cellulose and mixtures thereof are preferably used.

Organic solvents suitable for use in the formulations according to the invention, particularly where they are present in liquid or paste-like form, include alcohols containing 1 to 4 carbon atoms, more particularly methanol, ethanol, isopropanol and tert.butanol, diols containing 2 to 4 carbon atoms, more particularly ethylene glycol and propylene glycol, and mixtures thereof and the ethers derived from compounds belonging to the classes mentioned above. Water-miscible solvents such as these are present in the detergents, cleaners and disinfectants according to the invention in quantities of preferably not more than 30% by weight and, more preferably, in quantities of 6% by weight to 20% by weight.

To establish a desired pH value which is not automatically adjusted by the mixture of the other components, the formulations according to the invention may contain system-compatible and ecologically compatible acids, more particularly citric acid, acetic acid, tartaric acid, malic acid, lactic acid, glycolic acid, succinic acid, glutaric acid and/or adipic acid, and mineral acids, more particularly sulfuric acid, or bases, more particularly ammonium or alkali metal hydroxides. pH regulators such as these are present in the formulations according to the invention in quantities of preferably not more than 20% by weight and, more preferably, between 1.2% by weight and 17% by weight.

Although it is known that transition metal complexes can counteract the corrosion of silver, the bleach-catalyzing complexes according to the invention are generally used in quantities which are too small to be able to protect silver against corrosion so that silver corrosion inhibitors may be additionally used in dishwashing detergents according to the invention. Preferred silver corrosion inhibitors are organic sulfides, such as cystine and cysteine, dihydric or trihydric phenols, optionally alkyl-, aminoalkyl- or aryl-substituted triazoles, such as benzotriazole, isocyanuric acid, manganese, iron, cobalt, ruthenium, molybdenum, titanium, vanadium and/or copper salts

and/or complexes in which the metals mentioned may have one of the oxidation numbers II, III, IV, V or VI, depending on the metal.

The production of the solid formulations according to the invention does not involve any difficulties and may be carried out by methods known in principle, for example by spray drying or granulation, the peroxygen compound and bleaching catalyst optionally being added later. To produce formulations according to the invention with high bulk density, more particularly in the range from 650 g/l to 950 g/l, a process comprising an extrusion step known from European patent EP 486 592 is preferably applied. Detergents, cleaners or disinfectants according to the invention in the form of aqueous solutions or solutions containing other typical solvents are produced with particular advantage simply by mixing the ingredients which may be introduced into an automatic mixer either as such or in the form of a solution. In one preferred embodiment of machine dishwashing formulations, the formulations are produced in the form of tablets by the processes disclosed in European patents EP 0 579 659 and EP 0 591 282.

### Examples

#### **Example 1:**

##### Production of an Mn bleaching catalyst to be used in accordance with the invention

###### 1.A: Synthesis of tris-(2-pyridylmethyl)-amine (tpa)

5.0 g (30.5 mmoles) of 2-picoly chloride hydrochloride were dissolved in 13 ml of water and 6 ml of 5.3 N NaOH were added to the resulting solution while cooling with ice. The red suspension obtained was cooled to 0°C and a solution of 1.64 g (15.25 mmoles) of picolylamine in 26 ml of dichloromethane was added. The mixture was heated to room temperature and reacted with another 6 ml of 5.3 N NaOH over a period of several days during which measures were taken to ensure that the pH value did not rise above 9.5. The mixture was then washed twice with 7 ml of 15% NaOH and the organic

phase was dried over sodium sulfate. After the drying agent had been removed, the solvent was evaporated off. The brown residue was extracted with ether and the solid obtained was recrystallized from ether. 2.4 g of tris-(2-pyridylmethyl)-amine were obtained.

1.B: Synthesis of [Mn<sub>2</sub>(tpa)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>](OAc)<sub>2</sub> (B1)

2.45 g (10 mmoles) of Mn(OAc)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O and 2.7 g (20 mmoles) of sodium acetate were dissolved in methanol and reacted with 2.9 g (10 mmoles) of tpa. The solution was stirred for 2 h at room temperature and then cooled for 24 h to 0°C. The dark brown solid formed was separated off and dried (2.2 g).

**Example 2:**

Production of an Fe bleaching catalyst to be used in accordance with the invention

2.A: Synthesis of N,N,N',N'-tetrakis(2-(1-methylbenzimidazolyl))-2-hydroxy-1,3-diaminopropane (tbpo)

1.06 g (9.7 mmoles) of 1,2-diaminobenzene were thoroughly mixed with 0.5 g (1.6 mmoles) of 2-hydroxy-1,3-diaminopropane tetraacetic acid and heated to 170-180°C. The mixture was cooled and taken up with about 15 ml of 4 N HCl. A grey deposit was formed, filtered off and washed with acetate. The solid was dissolved in water and neutralized with dilute ammonia. The white deposit was removed, recrystallized from acetone and dried. 0.5 g of the diaminopropane derivative was obtained.

2.B: Synthesis of [Fe<sub>2</sub>(tbpo)(OAc)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (B2)

2.58 g (5 mmoles) of Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O and 2.7 g (20 mmoles) of sodium acetate were dissolved in about 50 ml of methanol and 1.53 g (2.5 mmoles) of tbpo were added to the resulting solution. The solution was

stirred for 2 h at room temperature and then cooled for 24 h to 0°C. The green-brown solid formed was separated off and dried (1.6 g).

### Example 3

98 mg of sodium perborate monohydrate were dissolved in a solution containing 2.5 mg of morine in 99.5 ml of deionized water. The pH was adjusted to 9.5 and was kept at that value throughout the following measuring time by means of a pH stat. The temperature was also kept constant at 20°C. 0.5 ml of a solution containing the bleaching catalyst to be tested in a concentration of 50 ppm, based on transition metal, was added. The extinction E of the solution at 400 nm was measured at 1 minute intervals over a period of 30 minutes. The values for the percentage decoloration D(t), calculated in accordance with  $D(t) = [E(t) - E(O)] / E(O) \cdot 100$  are set out in the following Table.

The manganese complex (**B1**) containing the tris-(2-pyridylmethyl)-amine ligand produced in accordance with Example 1 and the iron complex (**B2**) containing the N,N,N',N'-tetrakis-(2-(1-methylbenzimidazolyl))-2-hydroxy-1,3-diaminopropane ligand produced in accordance with Example 2 were tested in accordance with the invention. For comparison, the conventional bleach activator N,N,N',N'-tetraacetyl ethylenediamine (TAED) was also tested under otherwise the same conditions, but in a concentration of 6% by weight (**C1**).

Table 1: Percentage decoloration as a function of time

Bleach activator or catalyst	Decoloration after		
	5 mins.	15 mins.	28 mins.
<b>B1</b>	84	94	95

<b>B2</b>	34	56	81
<b>C</b>	35	63	84

It can be seen that a significantly better bleaching effect can be achieved by the use according to the invention (**B1** and **B2**) than by the conventional bleach activator TAED in a far higher concentration (**C1**).

**CLAIMS**

1. The use of complexes of the transition metals manganese, iron, cobalt, ruthenium, molybdenum, titanium, vanadium and/or copper containing one or more of the ligands corresponding to general formula I:



in which R is a direct bond or an optionally amino-substituted alkylene group containing 1 to 4 carbon atoms, A is a fused or non-fused ring system containing at least one nitrogen atom and B is hydrogen, an OH group or has the same meaning as A,

as activators for peroxygen compounds in oxidizing, washing, cleaning or disinfecting solutions.

2. The use of complexes of the transition metals manganese, iron, cobalt, ruthenium, molybdenum, titanium, vanadium and/or copper which contain one or more of the ligands corresponding to general formula II:



where R is a direct bond or an optionally amino-substituted alkylene group containing 1 to 4 carbon atoms, A is a fused or non-used ring system containing at least one nitrogen atom and X is an optionally hydroxy- and/or C<sub>1-4</sub>-alkyl-substituted phenylene ring or an optionally hydroxysubstituted C<sub>1-4</sub>

- alkylene group,  
as activators for peroxygen compounds, particularly inorganic peroxygen compounds, in oxidizing, washing, cleaning or disinfecting solutions.
3. The use of complexes of the transition metals manganese, iron, cobalt, ruthenium, molybdenum, titanium, vanadium and/or copper containing the ligands corresponding to formula I or II for bleaching colored stains in the washing of textiles.
  4. The use of complexes of the transition metals manganese, iron, cobalt, ruthenium, molybdenum, titanium, vanadium and/or copper containing the ligands corresponding to formula I or formula II in cleaning solutions for hard surfaces, more particularly for crockery, for bleaching colored stains.
  5. The use claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the transition metal in the bleaching catalyst complex is iron and/or manganese.
  6. The use claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the transition metal has an oxidation number of +2, +3 or +4.
  7. The use claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that, in the unit R-B of the compounds corresponding to formula I, R is a direct bond where B is hydrogen, but is not a direct bond where B is a hydroxyl group.
  8. The use claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that the nitrogen-containing ring system A in the compounds corresponding to formulae I and II is the 2-pyridyl group, the 2-imidazolyl group, the 1-methyl-2-imidazolyl group or the 2-benzimidazolyl group.
  9. The use claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that R in the compounds of formula I or II is a methylene group.
  10. The use claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that X in the compounds of formula II is selected from the 1,3-phenylene group, the 2-hydroxy-1,3-phenylene group, the 2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenylene group and the hydroxymethylene group.
  11. The use claimed in any of claims 1 to 10, characterized in that, in the

alkylene groups R of the compounds corresponding to formula I or II, one or more of the non-adjacent CH<sub>2</sub> units not directly attached to the central N atom is/are replaced by NH units.

12. The use claimed in any of claims 1 to 11, characterized in that the transition metal complexes contain other ligands, particularly monovalent or polyvalent anionic ligands, in addition to the ligands corresponding to general formulae I and II.

13. The use claimed in any of claims 1 to 12, characterized in that the peroxygen compound to be activated is selected from the group consisting of organic peracids, hydrogen peroxide, perborate and percarbonate and mixtures thereof.

14. A detergent, cleaner or disinfectant, characterized in that it contains 0.0025% by weight to 0.25% by weight and, more particularly, 0.01% by weight to 0.1% by weight of a bleaching catalyst in the form of complexes of the transition metals manganese, iron, cobalt, ruthenium, molybdenum, titanium, vanadium and/or copper which contain one or more of the ligands corresponding to general formula I or II in addition to typical ingredients compatible with the bleaching catalyst.

15. A formulation as claimed in claim 14, characterized in that it contains 5 to 50% by weight and more particularly 8 to 30% by weight of anionic and/or nonionic surfactant, up to 60% by weight and more particularly 5 to 40% by weight of builder, up to 5% by weight and more particularly 0.2 to 3% by weight of enzyme, up to 30% by weight and more particularly 6 to 20% by weight of organic solvent from the group consisting of C<sub>1-4</sub> alcohols, C<sub>2-4</sub> diols and mixtures thereof and the ethers derivable from compounds belonging to these classes and up to 20% by weight more particularly 1.2 to 17% by weight of pH regulator.

16. A machine dishwashing detergent containing 15% by weight to 65% by weight and more particularly 20% by weight to 55% by weight of a water-

soluble builder component and 5% by weight to 25% by weight and more particularly 8% by weight to 17% by weight of an oxygen-based bleaching agent, characterized in that it contains a bleach-catalyzing transition metal complex containing the ligands corresponding to formula I or II, more particularly in quantities of 0.005% by weight to 0.1% by weight.

17. A detergent as claimed in claim 16, characterized in that it contains 0.1% by weight to 20% by weight and more particularly 0.2% by weight to 10% by weight of surfactants.

18. A detergent as claimed in claim 16 or 17, characterized in that it contains 20% by weight to 60% by weight of a water-soluble organic builder, more particularly alkali metal citrate, 3% by weight to 20% by weight of alkali metal carbonate and 5% by weight to 40% by weight of alkali metal disilicate.

19. A formulation as claimed in any of claims 14 to 18, characterized in that, in addition to the components mentioned, it contains up to 50% by weight and, more particularly, 5% by weight to 30% by weight of peroxygen compound selected from the group consisting of organic peracids or peracidic salts of organic acids, hydrogen peroxide and inorganic salts eliminating hydrogen peroxide under the cleaning conditions, such as perborate, percarbonate and/or persilicate, and mixtures thereof.

20. A formulation as claimed in any of claims 14 to 19, characterized in that it contains 1% by weight to 10% by weight and more particularly 2% by weight to 6% by weight of a compound eliminating peroxocarboxylic acid under perhydrolysis conditions.

21. A formulation as claimed in claim 20, characterized in that the ratio by weight of compound eliminating peroxocarboxylic acid under perhydrolysis conditions to the transition metal complex compound is in the range from 8000:1 to 1:1 and more particularly in the range from 1000:1 to 10:1.

**Replacement page****CLAIMS**

1. The use of complexes of the transition metals manganese, iron, cobalt, ruthenium, molybdenum, titanium, vanadium and/or copper containing one or more of the ligands corresponding to general formula I:



in which R is a direct bond or an optionally amino-substituted alkylene group containing 1 to 4 carbon atoms, A is a fused or non-fused ring system containing at least one nitrogen atom and B is an OH group or has the same meaning as A,  
as activators for peroxygen compounds in oxidizing, washing, cleaning or disinfecting solutions.

2. The use of complexes of the transition metals manganese, iron, cobalt, ruthenium, molybdenum, titanium, vanadium and/or copper which contain one or more of the ligands corresponding to general formula II:



where R is a direct bond or an optionally amino-substituted alkylene group containing 1 to 4 carbon atoms, A is a fused or non-used ring system containing at least one nitrogen atom and X is an optionally hydroxy- and/or

C<sub>1-4</sub>-alkyl-substituted phenylene ring or an optionally hydroxysubstituted C<sub>1-4</sub> alkylene group,

as activators for peroxygen compounds, particularly inorganic peroxygen compounds, in oxidizing, washing, cleaning or disinfecting solutions.

3. The use of complexes of the transition metals manganese, iron, cobalt, ruthenium, molybdenum, titanium, vanadium and/or copper containing the ligands corresponding to formula I or II for bleaching colored stains in the washing of textiles.

4. The use of complexes of the transition metals manganese, iron, cobalt, ruthenium, molybdenum, titanium, vanadium and/or copper containing the ligands corresponding to formula I or formula II in cleaning solutions for hard surfaces, more particularly for crockery, for bleaching colored stains.

5. The use claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the transition metal in the bleaching catalyst complex is iron and/or manganese.

6. The use claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the transition metal has an oxidation number of +2, +3 or +4.

7. The use claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that, in the unit R-B of the compounds corresponding to formula I, R is not a direct bond where B is a hydroxyl group.

8. The use claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that the nitrogen-containing ring system A in the compounds corresponding to formulae I and II is the 2-pyridyl group, the 2-imidazolyl group, the 1-methyl-2-imidazolyl group or the 2-benzimidazolyl group.

9. The use claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that R in the compounds of formula I or II is a methylene group.

10. The use claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that X in the compounds of formula II is selected from the 1,3-phenylene group, the 2-hydroxy-1,3-phenylene group, the 2-hydroxy-5-methyl-1,3-phenylene group and the hydroxymethylene group.

11. The use claimed in any of claims 1 to 10, characterized in that, in the alkylene groups R of the compounds corresponding to formula I or II, one or more of the non-adjacent CH<sub>2</sub> units not directly attached to the central N atom is/are replaced by NH units.